

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 14581

(54)

Carbone ou graphite artificiel à double porosité et méthode de fabrication.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²).

C 01 B 31/00; B 01 D 3/00, 15/00, 53/02;

B 01 J 21/18; B 01 K 1/00.

(22)

Date de dépôt

12 mai 1977, à 15 h 31 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 49 du 8-12-1978.

(71)

Déposant : **LE CARBONE-LORRAINE S.A., résidant en France.**

(72)

Invention de : **Jacques Maire, Jacques Fourre et Jean Pierre Gervais.**

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire :

La présente invention a pour objet un carbone ou un graphite artificiel à double porosité ayant de multiples applications et une méthode de fabrication d'un tel carbone ou graphite.

La demande de brevet français EN 75 19678 du 24 juin 1975 revendique
5 un graphite artificiel à double texture constitué d'un assemblage de grains de grande dimension donnant une macro-texture, ces grains étant eux-mêmes constitués de particules ultra-fines donnant une micro-texture.

La macroporosité de ce matériau est fortement étranglée et en conséquence le spectre de pore mesuré au porosimètre à mercure présente le
10 profil de celui d'un graphite à grain fin décalé vers les pores plus gros, ce qui conduit à une perméabilité assez faible.

Or pour certaines applications telles que :

- support de catalyseur,
 - matériau de remplissage pour des appareils dans lesquels se font
15 des réactions physico-chimiques en phase liquide, vapeur ou liquide-vapeur,
 - matériau d'électrode pour l'électrochimie ou de remplissage de l'espace baigné d'électrolyte en électrochimie,
- on cherche à associer à une microporosité donnée une macroporosité à forte perméabilité permettant la diffusion facile des fluides dans toute la
20 masse de la matière.

Le but de l'invention est de pouvoir disposer d'un tel matériau.

Ce but est atteint suivant l'invention qui consiste en un carbone ou graphite artificiel à double porosité constitué d'un assemblage macroporeux de grains fins microporeux caractérisé en ce que la macroporosité
25 est ouverte, que les rayons d'ouverture des macropores est comprise entre environ 10 et environ 350 μm et ceux des micropores entre environ 0,2 et environ 1 μm .

Les autres propriétés du carbone ou du graphite artificiel à double porosité peuvent varier dans des limites relativement grandes permettant
30 ainsi de choisir celui qui convient le mieux pour l'application souhaitée :

- la densité entre 0,7 et 1,5,
- la perméabilité aux gaz entre 20 et 500 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$,
- la porosité entre 30 % et 50 %.

A titre d'exemple indicatif et non limitatif, on donne dans le
35 tableau suivant les propriétés d'un graphite à double porosité (P) comparées d'une part aux propriétés d'un graphite à double texture (A) suivant la demande de brevet français EN 75 19678 et d'autre part aux propriétés d'un graphite à grain fin (B), tous trois étant obtenus à partir des mêmes matières premières : coke de pétrole et brai.

Caractéristiques	Graphite à double porosité P	Graphite à double texture A	Graphite à grains fins B
Densité apparente	1,07	1,74	1,76
Perméabilité aux gaz en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}.\text{atm}^{-1}$	350	20	0,05
Porosité en %	45	15	12

Les figures 1, 2, 3 et 4 illustrent d'autres différences que présentent ces trois graphites artificiels.

La figure 1 donne la répartition de la porosité dans ces trois graphites en fonction du rayon d'ouverture des pores. En abscisse X, sont portés les rayons d'ouverture des pores en μm et en ordonnée Y, les pourcentages de porosité ramenés au volume de graphite ayant le rayon de pore correspondant.

Les figures 2, 3 et 4 révèlent les microtextures de ces trois graphites vues par micrographie en lumière polarisée et au grossissement 130

- la figure 2, celle du graphite à double porosité P
- la figure 3, celle du graphite à double texture A
- la figure 4, celle du graphite à grain fin B.

On peut constater que la microtexture des trois graphites est identique pour la dimension des plages de réflexion homogène à l'intérieur des grains et qu'ils se distinguent d'une part, par la dimension des pores (plages noires des figures) et d'autre part par la présence ou non d'intercommunications entre eux :

- entre les grains des graphites P et A (figures 2 et 3), on distingue de gros pores alors que ceux-ci sont beaucoup plus petits dans le graphite B (figure 4) ;
- les gros pores du graphite P communiquent par des canaux très courts (figure 2), ce qui conduira à des pertes de charges faibles pour les fluides qui le baigneront lors de son utilisation alors que ces pores ne communiquent apparemment pas dans le graphite A (figure 3) ; en fait ces derniers communiquent par des canaux relativement étroits et longs, ce qui conduira à des pertes de charges élevées pour les fluides qui le baigneront lors de son utilisation.

L'examen micrographique de même que la comparaison des propriétés et des spectres de pores fait ainsi bien ressortir les différences que présente le graphite à double porosité avec les graphites à double texture et à grain fin.

Il est à noter qu'en comparant un carbone à double porosité suivant l'invention à un carbone à double texture et à un carbone à grain fin, on aboutit à des constatations analogues.

La présente invention concerne également une méthode de fabrication de carbone ou de graphite artificiel à double porosité.

Les procédés d'obtention de carbones et de graphites artificiels comprennent en général les étapes suivantes : mélange de matériaux carbonés, mise en forme, carbonisation et pour les graphites, graphitisation.

Par ailleurs, par le FR 1 392 000, on connaît un procédé de fabrication d'éléments filtrants par injection de matière fluide et en particulier de métaux liquides dans un empilement de poudre éliminable de taille donnée. La matière injectée a, après élimination de la poudre, une porosité présentant des étranglements dont la dimension dépend de la taille de la poudre et de la pression d'injection. Cette matière à texture particulière est particulièrement perméable, les étranglements ayant une faible longueur.

Des variantes à ce procédé sont décrites dans la troisième addition n° 89 618 de ce brevet français. Une de celles-ci est relative au cas où la matière du filtre n'est pas liquide à la température ambiante mais peut se présenter sous forme d'une poudre : celle-ci est alors mélangée à la poudre éliminable et le mélange est matricé. On procède ensuite comme dans le brevet principal.

La combinaison de cette variante avec un procédé de fabrication de carbone ou de graphite conduit à une méthode de fabrication de carbone ou de graphite artificiel à double porosité suivant l'invention.

Cette méthode consiste à mélanger une poudre d'aggrégats de fines particules de matériau carboné agglomérées avec du goudron ou du brai à une poudre de matériau éliminable, à mettre en forme ce mélange par compression ou filage, à carboniser ce mélange mis en forme, à éliminer la poudre éliminable par un traitement convenable et pour l'obtention de graphite à graphiter la matière obtenue.

Le matériau carboné peut être du coke de pétrole, du coke de houille, du coke de brai de houille, de l'anhracite, du noir de fumée, du charbon de bois.

Le traitement d'élimination de la poudre éliminable dépend de la nature de celle-ci. Il peut être par exemple chimique ou thermique. Dans ce dernier cas, il peut se confondre avec la carbonisation ou la graphitisation elle-même.

La texture du carbone ou du graphite obtenu est double :

- une microporosité correspondant aux espacements entre particules

fines des agrégats et à la porosité interne du matériau carboné d'origine,

- une macroporosité correspondant au volume occupé par le matériau éliminable et que l'on peut faire varier en grandeur, dimension, communicabilité en choisissant le pourcentage relatif de poudre éliminable et d'agrégats carbonés, la dimension relative de ces mêmes éléments et les conditions de mise en forme.

Si l'on met très peu de poudre éliminable, on obtient une macroporosité fermée. Si l'on en met beaucoup, on obtiendra à la limite non pas un bloc de carbone ou de graphite mais un tas de grains carbonés non liés entre eux.

En jouant sur les trois paramètres évoqués :

- proportion relative de poudre éliminable et d'agrégats carbonés
- dimensions relatives de ces éléments
- conditions de mise en forme

on peut obtenir des produits ayant les propriétés indiquées plus haut c'est à dire :

- des densités comprises entre 0,7 et 1,5
- des perméabilités aux gaz de 20 à 500 cm².s⁻¹.atm⁻¹
- des porosités de 30 % à 50 %

que l'on choisit en fonction des applications.

Dans l'exemple décrit dans le tableau on a choisi une porosité et une perméabilité maximales avec une densité relativement faible, les caractéristiques mécaniques étant secondaires pour l'application considérée.

Les exemples suivants donnés à titre indicatif et non limitatif

illustrent plusieurs variantes de cette méthode de fabrication permettant d'obtenir (exemples 1 et 2, variante de l'exemple 3) le graphite à double porosité ayant les propriétés, le spectre de pores et la microtexture indiquées dans le tableau et les figures 1 et 2.

EXEMPLE 1

De la poudre de coke de pétrole de granulométrie inférieure à 30 µm est agglomérée par du brai. Le matériau cru obtenu est broyé en agrégats de granulométrie inférieure à 30 µm.

Ces agrégats sont mélangés à une poudre de chlorure de sodium de granulométrie comprise entre 400 et 600 µm à raison de 50 % en poids d'agrégats pour 50 % en poids de chlorure de sodium.

Le mélange obtenu est comprimé à froid sous 1 000 bars en blocs.

Ces blocs sont cuits à 1 100°C puis graphités à une température supérieure à 2 600°C. Cette graphitisation provoque l'élimination du chlorure de sodium.

Les blocs de graphite à double porosité suivant l'invention peuvent alors être mis aux dimensions désirées suivant l'application envisagée.

Ainsi, si l'on veut en faire des supports de catalyseur, il suffit de les broyer en grains de 3 à 10 mm environ.

EXEMPLE 2

Cet exemple est une variante de l'exemple 1.

- 5 Les agrégats sont également mélangés à une poudre de chlorure de sodium de granulométrie comprise entre 400 et 600 μ m mais dans des proportions différentes : 60 % en poids d'agrégats pour 40 % en poids de chlorure de sodium.

- 10 Le mélange obtenu est alors mis sous forme de cylindres de longueur égale au diamètre 8 mm,

- soit par compression à froid,
- soit par filage à chaud puis découpage.

- 15 Ces petits cylindres sont alors cuits à 1 100°C puis graphités à une température supérieure à 2 600°C. Comme dans l'exemple précédent cette graphitisation provoque l'élimination du chlorure de sodium.

Les petits cylindres en graphite à double porosité obtenus peuvent être directement utilisés comme supports de catalyseur.

EXEMPLE 3

- 20 La poudre de chlorure de sodium de l'exemple 2 est remplacée par une poudre de carbonate de calcium de granulométrie comprise entre 100 et 800 μ m dans les mêmes proportions.

La mise en forme du mélange obtenu est identique à celle de l'exemple 2 de même que la cuisson des cylindres à 1 100°C.

- 25 Après cette cuisson, les cylindres sont soumis à un traitement à l'acide chlorhydrique en colonne puis à un lavage à l'eau, pour éliminer l'oxyde de calcium résidu de la calcination du carbonate, et sont ensuite séchés.

Suivant l'application envisagée, on peut :

- 30 - soit utiliser les cylindres obtenus qui sont alors en carbone à double porosité, tels quels, par exemple comme matériau de remplissage,
- soit les graphiter à une température supérieure à 2 600°C : les cylindres en graphite à double porosité obtenus peuvent, comme dans l'exemple précédent, être directement utilisés comme supports de catalyseur.

EXEMPLE 4

Cet exemple est une variante de l'exemple 2.

Dans les agrégats, le coke de pétrole est remplacé par du charbon de bois. Après les opérations de mélange agrégats/chlorure de sodium et mise en forme identiques à celles de l'exemple 2, les petits cylindres obtenus

sont soumis à un seul traitement thermique à 1 100°C, puis lavés à l'eau chaude pour éliminer le chlorure de sodium.

Les petits cylindres finalement obtenus peuvent alors être directement utilisés pour les applications envisagées : support de catalyseur, 5 matériau de remplissage, etc.

Il est à noter qu'en variante des exemples 2, 3 et 4, la mise en forme du mélange d'agréats et de sel peut se faire de telle sorte qu'on obtient - au lieu de cylindres - de petites sphères ou des formes presque sphériques constituées de deux demi sphères raccordées par une courte 10 partie cylindrique.

Il est également à noter que pour les applications envisagées, on peut utiliser soit le carbone, soit le graphite à double porosité suivant l'invention, le choix entre ces deux matériaux étant fait en fonction des caractéristiques thermiques, électriques et de tenue à la corrosion 15 souhaitées.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Carbone ou graphite artificiel à double porosité constitué d'un assemblage macroporeux de grains fins microporeux caractérisé en ce que la macroporosité est ouverte, que les rayons d'ouverture des macropores est comprise entre environ 10 et environ 350 μm et ceux des micropores entre environ 0,2 et environ 1 μm .

2 - Carbone ou graphite artificiel à double porosité suivant la revendication 1 caractérisé en ce que sa densité est comprise entre 0,7 et 1,5, sa perméabilité aux gaz entre 20 et 500 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ et sa porosité entre 30 % et 50 %.

3 - Méthode de fabrication de carbone artificiel à double porosité suivant la revendication 1 ou la revendication 2 combinant un procédé de fabrication classique de carbone et un procédé d'obtention d'élément filtrant caractérisée en ce qu'elle consiste à mélanger une poudre d'aggrégats de fines particules de matériau carboné agglomérées avec du goudron ou du brai à une poudre de matériau éliminable, à mettre en forme le mélange par compression ou filage, à carboniser ce mélange mis en forme, et enfin à éliminer la poudre éliminable par un traitement convenable.

4 - Méthode de fabrication de carbone artificiel à double porosité suivant la revendication 3 caractérisée en ce que ledit matériau carboné est choisi parmi les cokes de pétrole, les cokes de houille, les cokes de brai de houille, les anthracites, les noirs de fumée, les charbons de bois.

5 - Méthode de fabrication de carbone artificiel à double porosité suivant la revendication 3 ou la revendication 4 caractérisée en ce que le traitement servant à éliminer la poudre éliminable est la carbonisation elle-même

6 - Méthode de fabrication de graphite artificiel à double porosité suivant la revendication 1 ou la revendication 2 combinant un procédé de fabrication classique de graphite et un procédé d'obtention d'élément filtrant caractérisée en ce qu'elle consiste à mélanger une poudre d'aggrégats de fines particules de matériau carboné agglomérées avec du goudron ou du brai à une poudre de matériau éliminable, à mettre en forme le mélange par compression ou filage, à carboniser ce mélange mis en forme, à éliminer la poudre éliminable par un traitement convenable, et enfin à graphiter la matière obtenue.

7 - Méthode de fabrication de graphite artificiel à double porosité suivant la revendication 6 caractérisée en ce que ledit matériau carboné est choisi parmi les cokes de pétrole, les cokes de houille, les cokes de brai de houille, les anthracites, les noirs de fumée, les charbons de bois.

8 - Méthode de fabrication de graphite artificiel à double porosité suivant la revendication 6 ou la revendication 7 caractérisée en ce que le traitement servant à éliminer la poudre éliminable est la graphitisation elle-même.

5 9 - Support de catalyseur constitué de carbone ou de graphite artificiel à double porosité suivant la revendication 1 ou la revendication 2 et pouvant être obtenu respectivement suivant l'une quelconque des revendications 3 à 5, ou suivant l'une quelconque des revendications 6 à 8.

10 10 - Matériau de remplissage pour appareils dans lesquels se font des réactions physico-chimiques en phase liquide, vapeur ou liquide-vapeur constitué de carbone ou de graphite artificiel à double porosité suivant la revendication 1 ou la revendication 2 et pouvant être obtenu respectivement suivant l'une quelconque des revendications 3 à 5, ou suivant l'une quelconque des revendications 6 à 8.

15 11 - Matériau d'électrode pour l'électrochimie ou de remplissage de l'espace baigné d'électrolyte en électrochimie constitué de carbone ou de graphite artificiel à double porosité suivant la revendication 1 ou la revendication 2 et pouvant être obtenu respectivement suivant l'une quelconque des revendications 3 à 5, ou suivant l'une quelconque des
20 revendications 6 à 8.

PL.1.4

FIG.1

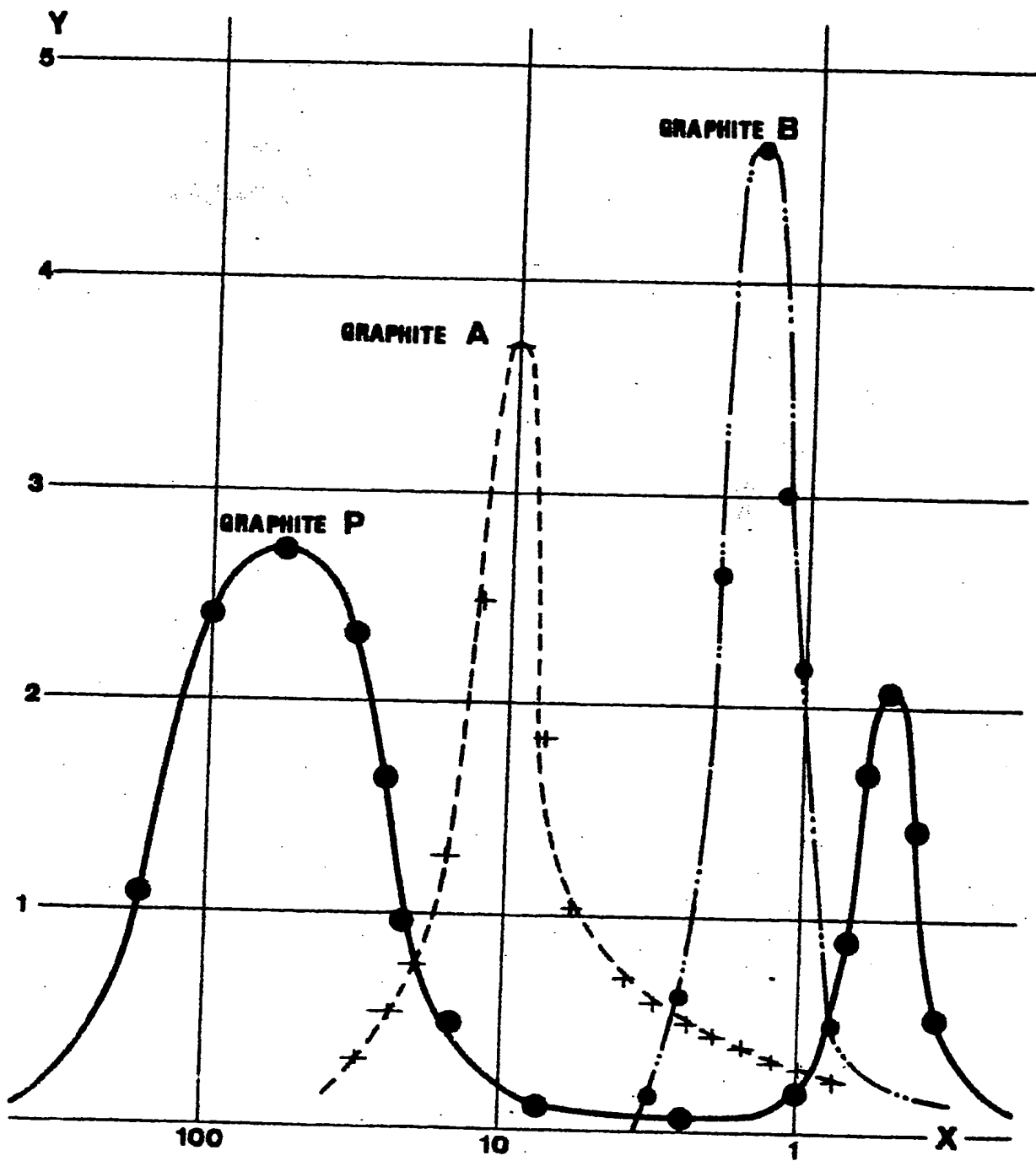


FIG.2



FIG.3

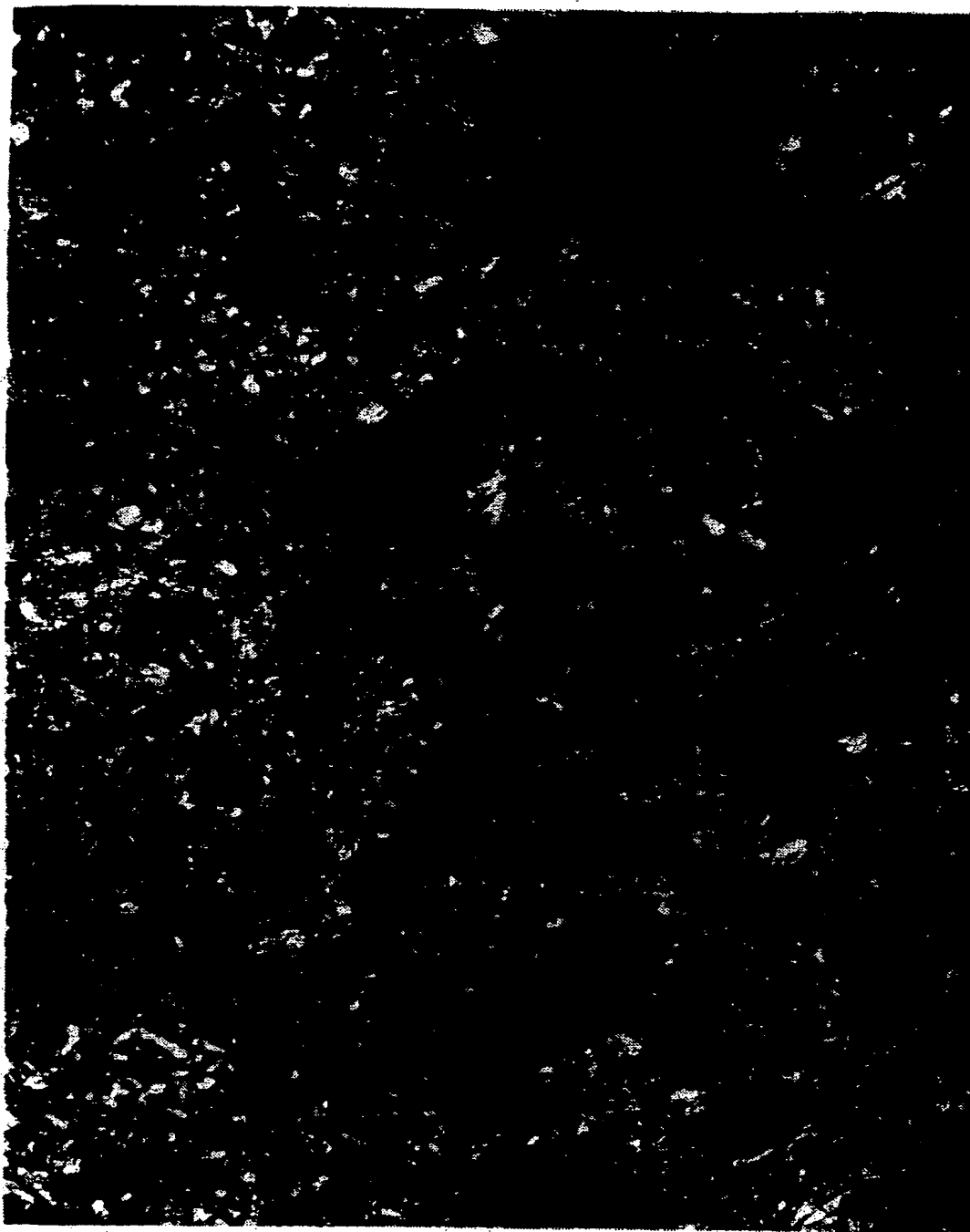
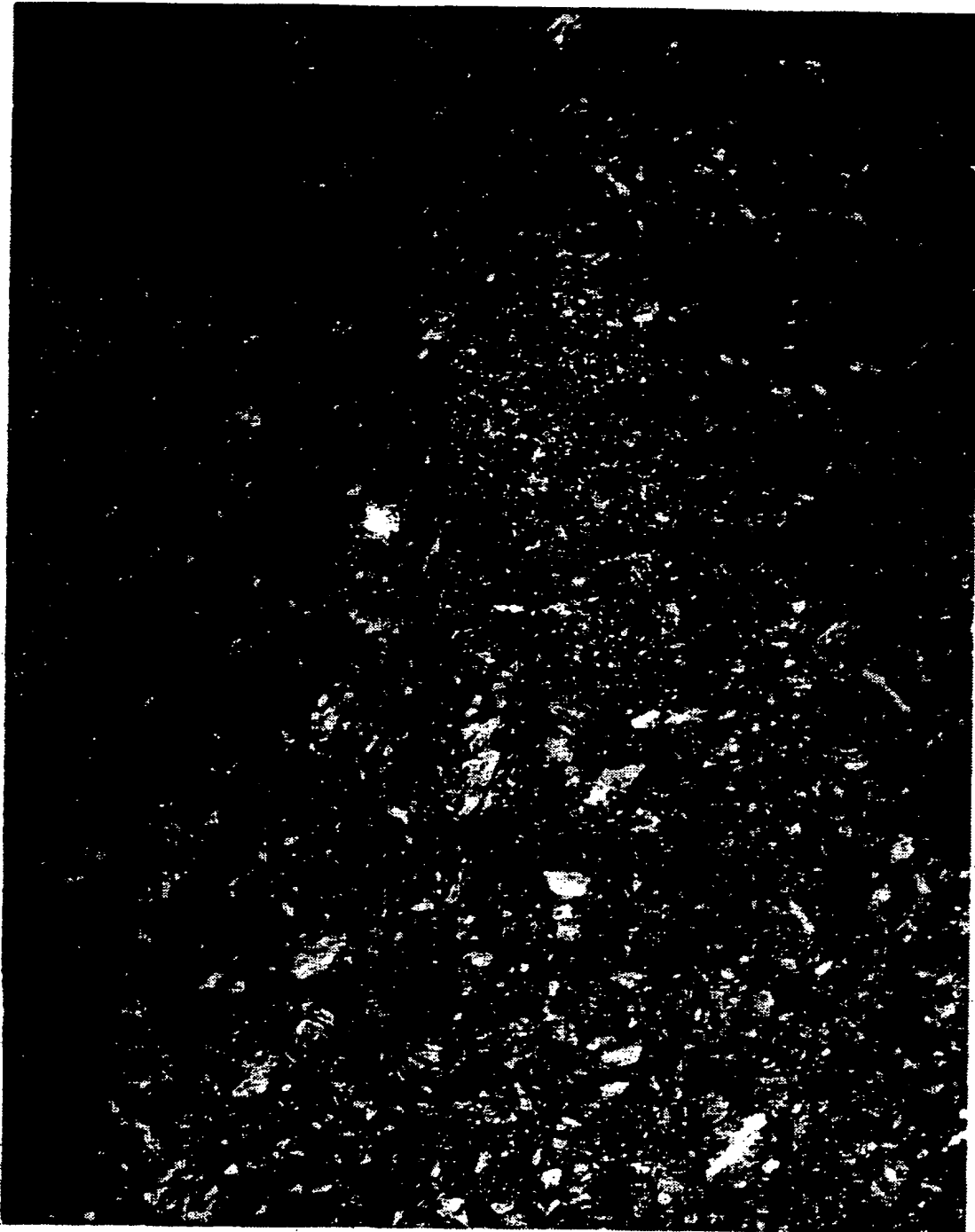


FIG.4



THIS PAGE BLANK (USPTO)